

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304256

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 06-098499

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 12.05.1994

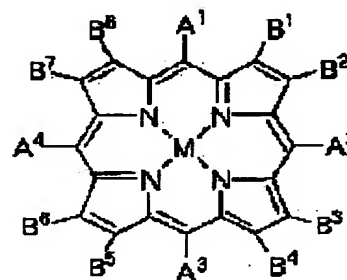
(72)Inventor : MATSUZAWA YOKO  
ICHIMURA KUNIHIRO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING AND REPRODUCING APPARATUS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable optical recording of high sensitivity within a blue light region by forming the recording layer formed on a transparent substrate and enabling the optical recording and reproduction of data from a specific porphyrine derivative and a polymer having a molecular structure having orientation capacity with respect to the porphyrine derivative in its side chain.

**CONSTITUTION:** An optical recording medium performing the recording and reproduction of data by the irradiation with laser beam is obtained by forming a recording layer enabling the optical recording and reproduction of data on a transparent substrate. This recording layer is formed from a porphyrine derivative represented by formula [wherein A1-A4 and B1-B8 are hydrogen, a phenyl group, an alkyl group or a cyclic hydrocarbon group, Bn-Bn+1 (n: 1,3,5,7) may be bonded in a cyclic form by C4H4 and M is two or four protons or one metal atom] and a polymer having a molecular structure having orientation capacity in its side chain. In this optical recording layer optical recording high in sensitivity within a blue light region is enabled by utilizing a large absorbing member.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3451714

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

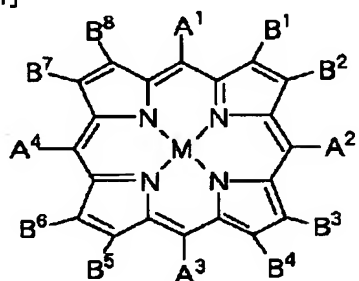
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the optical recording medium characterized by coming optically to form the recording layer in which informational record and playback are possible on a transparency substrate, and the above-mentioned recording layer consisting of a macromolecule which has the molecular structure which has coordination ability to the porphyrin derivative shown by \*\* 1, and said porphyrin derivative in a side chain.

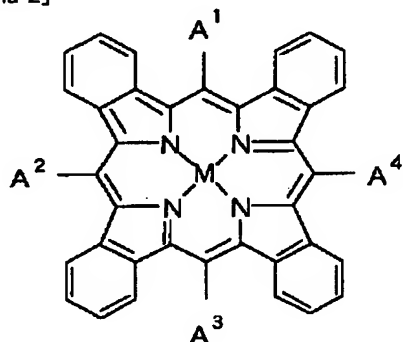
[Formula 1]



(ただし、式中  $A^1 \sim A^4$ 、 $B^1 \sim B^8$  は水素、フェニル基、アルキル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、 $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n:1,3,5,7$ ) が  $C_4H_4$  で環状に結合していてもよい。M は 2 個もしくは 4 個のプロトン、または 1 個の金属原子である。)

[Claim 2] The optical recording medium according to claim 1 characterized by being the tetra-benzoporphyrin a porphyrin compound is indicated to be by \*\* 2.

[Formula 2]



(ただし、式中  $A^1 \sim A^4$  は水素、フェニル基を示す。  
M は 2 個もしくは 4 個のプロトン、または 1 個の金属原子を表す。)

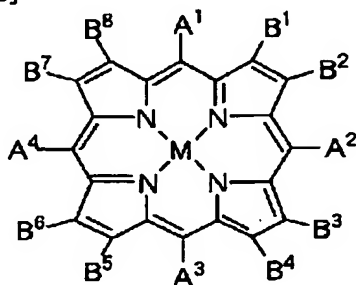
[Claim 3] The optical recording medium according to claim 2 characterized by tetra-benzoporphyrin being a zinc complex.

[Claim 4] claim 1 characterized by performing record on the record wavelength of 400-500nm - claim 3 - either - the optical recording medium of a publication.

[Claim 5] In the optical pickup which consists of a laser light source, a lens, and a photodetector, and the optical recording regenerative apparatus which consists of optical recording media which counter with the lens of this optical pickup and are arranged The laser wavelength of the above-mentioned laser light source is 400-500nm. The

above-mentioned optical recording medium The optical recording regenerative apparatus characterized by being the thing in which it comes to form the recording layer which consists of the molecular compound and macromolecule which have coordination ability on a transparence substrate to the porphyrin derivative shown by \*\* 3, and said porphyrin derivative.

[Formula 3]



(ただし、式中  $A^1 \sim A^4$ 、 $B^1 \sim B^8$  は水素、フェニル基、アルキル基、シクロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、 $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n: 1, 3, 5, 7$ ) が  $C_4H_4$  で環状に結合していてもよい。M は 2 個もしくは 4 個のプロトン、または 1 個の金属原子である。)

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the optical recording medium which uses especially organic coloring matter as a record ingredient about the optical recording medium and optical recording regenerative apparatus with which informational record and playback are performed optically.

[0002]

[Description of the Prior Art] The optical recording medium which performs informational record playback by the exposure of laser light can narrow the width of recording track as compared with a magnetic-recording medium etc., and research is briskly done in order to be observed as a record medium for extensive information preservation and to aim at improvement in the amount of recording information, since high density record is possible.

[0003] Generally, as a laser light which performs record and playback to such an optical recording medium, the thing of red - an infrared region is used and the record medium corresponding to this has spread widely. For example, the disk-like optical recording medium in which the writing by user like the optical recording medium (the so-called CDWO:CD write once) of a postscript mold is possible is also the example.

[0004] This CDWO is considered as the configuration in which the recording layer which consists of organic coloring matter etc. was formed on the substrate, and signal record is usually performed in heat mode. That is, if a laser beam is irradiated at a recording layer, luminous energy will be changed into heat by the light absorption of organic coloring matter, and a pit will be formed by this generated heat. And this pit is detected by the difference of the reflection factor of the part in which the pit concerned when irradiating a laser beam was formed, and the part which is not formed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although [ the conventional CDWO ] the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback is the same, when playback over a long period of time is performed in this case, there is fear of destruction of the record pit by the laser beam for playback or the photodegradation of a recording layer ingredient.

[0006] It is more desirable for the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback to differ, in order to prevent destruction of the record pit by such laser beam for playback and the photodegradation of a recording layer ingredient.

[0007] Moreover, in a laser beam, the diameter of min of a laser spot can make a laser spot small depending on the wavelength as a laser beam with short wavelength. Therefore, in order to make the amount of information which minor diameter-ization of a laser spot has a limit and is recorded on fixed area increase, a device like the so-called super resolution is required of a laser beam with the long wavelength of a red - infrared field.

[0008] In order to make the amount of recording information increase without such a device, it is necessary to short-wavelength-ize a laser beam even for example, to a blue glow field (wavelength of 400-500nm).

[0009] Furthermore, the conventional CDWO has low sensibility, and since it corresponds to high-speed record playback, high sensitivity-ization is desired.

[0010] That is, in CDWO, making the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback differ towards the improvement in dependability and the formation of high density record, short-wavelength-izing a laser beam even for example, to a blue glow field, and raising the sensibility of a recording layer are mentioned as a technical problem.

[0011] There is a porphyrin as one of the ingredients which can solve these technical problems. A porphyrin is the metal complex of the structure which the atomic group configurated, and contains at least 38 pi electrons in a central metal (the number of these pi electrons increases by the substituent).

[0012] In this porphyrin, it has the absorption band originating in those 16 membered-rings (18-piece pi electron system) called a Soret band (soret band) in the short wavelength side in the molecule extinction spectrum. It has the big molar extinction coefficient very much, and the high sensitivity optical recording in a blue glow field is possible for this Soret band at the thing using this big absorption band for which hundreds of thousands are said.

[0013] Moreover, in the recording layer using this porphyrin, it is checked that signal regeneration can be carried out with a modulation factor having no destruction of a record pit and high by making the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback differ, and it is expected as a reliable record ingredient for high density record.

[0014] However, it is easy to crystallize from the symmetric property of the structure, and a porphyrin cannot melt

into a solvent easily. For this reason, in forming membranes as a recording layer, since it is difficult to carry out a spin coat as a solution, it must be based on the vacuum deposition method which needs large-scale equipments, such as vacuum devices. For this reason, there is a problem of being disadvantageous for improvement in productivity.

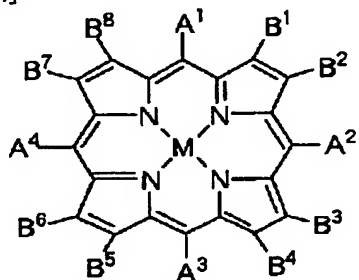
[0015] Then, this invention is proposed in view of such the conventional actual condition, signal regeneration of the high sensitivity optical recording can be made possible with a modulation factor having no destruction of a record pit, and high in a blue glow field, and it aims at offering the optical recording regenerative apparatus which moreover applies the optical recording medium and it which can form the recording layer by the spin coat method.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it is characterized by coming to form the recording layer in which informational record and playback are possible optically [ the optical recording medium of this invention ] on a transperence substrate, and the above-mentioned recording layer consisting of a porphyrin derivative shown by \*\* 4, and a macromolecule which has the molecular structure with coordination ability in a side chain.

[0017]

[Formula 4]



(ただし、式中 $A^1 \sim A^4$ 、 $B^1 \sim B^8$ は水素、フェニル基、アルキル基、シリル環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、 $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n:1,3,5,7$ ) が $C_4H_4$ で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

[0018] The optical recording medium with which this invention is applied has structure which was shown in drawing 1 . That is, sequential membrane formation of a recording layer 2 and the reflecting layer 3 is carried out on a substrate 1, and it comes to form a protective layer 4 on it further. Record is performed in this optical recording medium by the heat mode method which forms a pit with the heat generated when a laser beam 5 is irradiated at a recording layer 2.

[0019] The macromolecule which has the molecular structure which has a porphyrin derivative and coordination ability for the recording layer of such an optical recording medium in a side chain constitutes from this invention.

[0020] A porphyrin derivative is expressed with the structure expression of the above-izing 4, and has the powerful sharp absorption band called a Soret band to a blue glow field with a wavelength of 400-500nm.

[0021] The high sensitivity optical recording in a blue glow field is possible by using this big absorption band in the optical recording layer containing a porphyrin derivative. Moreover, signal regeneration can be carried out with a modulation factor having no destruction of a record pit, and high by making the wavelength of the laser beam for record, and the laser beam for playback differ. Therefore, reliable high density record can make.

[0022] Suppose that it constitutes from this invention with the macromolecule which has the molecular structure which has such a porphyrin derivative and coordination ability for an optical recording layer in a side chain. This is for closing formation of the recording layer by the spin coat method, if .

[0023] That is, a porphyrin derivative cannot melt into a solvent easily only in it that it is easy to crystallize from the symmetric property of the structure.

[0024] If the molecular structure which has coordination ability for this porphyrin derivative is dissolved in a solvent (to some extent low organic solvent of the boiling point) with the macromolecule which it has in a side chain, it will dissolve by good solubility, without a porphyrin derivative crystallizing. And if the spin coat of the coloring matter solution prepared in this way is carried out to a substrate, the recording layer excellent in dispersibility without the stack of porphyrins will be formed.

[0025] Furthermore, in the above-mentioned recording layer, the side chain of each macromolecule has configured to the central metal of a porphyrin derivative, and the absorption wavelength of a Soret band shifts to a long wavelength side by this. Therefore, in a porphyrin derivative independent, writing becomes possible also in wavelength with almost no absorption.

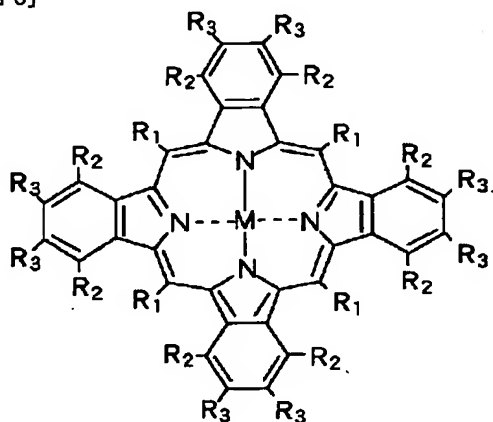
[0026] That is, when a ligand configures to the central metal of a porphyrin derivative, change appearing in an ultraviolet-visible absorption spectrum is known well. the Soret band especially above-mentioned [ the change ] — remarkable — appearing — a Soret band — some — a long wave — it shifts to a merit side and the molar extinction coefficient of a Soret band increases.

[0027] therefore, the long wave of the Soret band by the ligand of such a porphyrin metal complex configuring in the recording layer which consists of a porphyrin derivative and a macromolecule which has the molecular structure with coordination ability in a side chain — using increase of a long shift and a molar extinction coefficient — a porphyrin derivative — if independent, it can write in also in wavelength with almost no absorption, and the secondary effect that the degree of freedom of selection of laser beam wavelength spreads is acquired.

[0028] In addition, as a porphyrin derivative, if it has a porphyrin frame, any are sufficient. For example, Bn -Bn+1 (n:1, 3, 5, 7) of \*\* 4 is C six H4. The porphyrin derivative which was combined annularly and which is shown by \*\* 5, especially the tetra-benzoporphin shown by \*\* 6 are desirable. A tetra-benzoporphin zinc complex is suitable especially.

[0029]

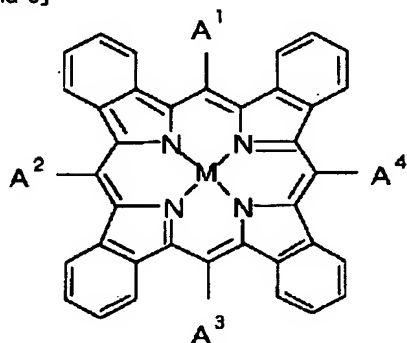
[Formula 5]



(但し、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、アリル基、アリール基等を示し、  
R<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>またはメキシフェニル、トリル、フェニル  
等の置換アリール基、アリル基、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、CN等  
を示し、  
R<sub>3</sub>はH、CH<sub>3</sub>、ハロゲン、置換アリール基、アリル基、  
NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、CN等を示す。  
MはMn、Co、Fe、Ni、Cu、Zn等の2価の  
酸化状態を持つ遷移金属である。)

[0030]

[Formula 6]



(ただし、式中A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は水素、フェニル基を示す。  
Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個  
の金属原子を表す。)

[0031] Moreover, it is desirable to choose what has as a macromolecule the side chain which can be configured to the central metal of a porphyrin derivative, for example, an imidazole derivative, a pyridine derivative, a quinoline derivative, and a phenol derivative in consideration of compatibility with a porphyrin derivative among the macromolecules which it has in a side chain.

[0032] As for the presentation ratio of the above-mentioned porphyrin derivative and a macromolecule, it is desirable that the monomer which constitutes a macromolecule sets up so that it may exist by the mole ratio of 50 times or more to a porphyrin derivative. By this presentation ratio, it can distribute good in a recording layer by

mixing a macromolecule with a porphyrin derivative, without carrying out the stack of the porphyrin. In addition, a value changes somewhat with classes of the macromolecule used for the still more nearly optimal presentation ratio, and porphyrin derivative. When using polyvinyl pyridine as a giant molecule, it is desirable to set up a presentation ratio so that a vinylpyridine monomer may exist by the mole ratio of 67 times or more to a porphyrin derivative.

[0033] Moreover, as for the ratio to the whole macromolecule with the above-mentioned coordination ability of a monomer, it is desirable that it is 50% or more in a mole ratio. The macromolecule which contains a monomer with coordination ability in this range interacts to a porphyrin and fitness as a ligand, carries out the long wavelength shift of the Soret band, and increases a molar extinction coefficient.

[0034] in addition, the purpose of the light-fast improvement at everything but a porphyrin derivative and a macromolecule to such a recording layer — hindered amine, a nickel complex, etc. — the amount within 30 weight sections — 0.1-10 weight section addition may be carried out preferably.

[0035] As for the transparence substrate with which the above recording layers are formed, what is used for the usual optical recording medium is usable, for example, glass, a polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET), etc. are mentioned.

[0036] That for which the reflecting layer is also used in the usual optical recording medium is usable, for example, the vacuum evaporatio film of aluminum, the golden vacuum evaporatio film, etc. are mentioned.

[0037] Moreover, a lubricating layer and a protective layer may be prepared in the optical recording medium of this invention for improvement in a transit property, lightfastness, chemical resistance, and abrasion resistance. For example, the ultraviolet curing film obtained by carrying out the spin coat of the ultraviolet-rays hardening resin (for example, a trade name SD 17, the Dainippon Ink chemistry company make), and hardening by UV irradiation as a protective layer is suitable.

[0038] Record playback to such an optical recording medium is performed by the optical pickup as shown in drawing 2 R> 2.

[0039] That is, this optical pickup consists of a laser light source 11, a collimator lens 12, the plastic surgery prism 13, an objective lens 14, the quarter-wave length plate 15, a polarization beam splitter 16, and a photodetector 17, and the optical disk 18 with which record playback is performed counters with the above-mentioned objective lens 14, and is arranged.

[0040] The record by this optical pickup condenses circularly laser beam L emitted from the laser light source 11 by passing a collimator lens 12, the plastic surgery prism 13, and an objective lens 14, and is performed by irradiating the optical disk 18 which countered with the objective lens 13 and has been arranged. Luminous energy is changed into heat by the light absorption of the coloring matter which contains the optical disk 18 with which the laser beam condensed circularly was irradiated in a recording layer, and a pit is formed by this generated heat.

[0041] Moreover, playback irradiates the laser beam which condensed circularly similarly at an optical disk 18, leads the reflected light reflected from this optical disk 18 to a photodetector 17 by the quarter-wave length plate 15 and the polarization beam splitter 16, and is performed by detecting that quantity of light change with this photodetector 17. Since the reflection factors of an optical disk 18 differ in the part in which the pit was formed, and the part which is not formed, change of the amount of reflected lights can detect the existence of a pit.

[0042]

[Function] Since the recording layer which consists of a porphyrin derivative and a macromolecule which has the molecular structure with coordination ability in a side chain has the absorption band with it, high sensitivity optical recording is made in this blue glow field. [ a porphyrin derivative strong to a 400-500nm blue glow field, and ]

[ sharp ] Moreover, the signal regeneration of a modulation factor having no destruction of a record pit and high is made by making the wavelength of the laser beam for record, and the laser beam for playback differ.

[0043] Moreover, if a porphyrin derivative dissolves the molecular structure with coordination ability in a solvent with the macromolecule which it has in a side chain, it will dissolve by good solubility, without crystallizing.

Therefore, even if the above-mentioned recording layer is not based on the vacuum deposition method which needs large-scale equipment, it can be formed with a spin coat method.

[0044] Furthermore, by the above-mentioned recording layer, the side chain of each macromolecule has configured to the central metal of a porphyrin derivative, and the absorption wavelength of a Soret band shifts to a long wavelength side by this. Therefore, in a porphyrin independent, absorption can be written in also in the wavelength which it has.

[0045]

[Example] The suitable example of this invention is explained based on an experimental result.

[0046] The transparence substrate used by this example and a recording layer ingredient, and a reflecting layer ingredient are shown below. The optical recording medium was produced using these ingredients.

[0047] Substrate: Slide glass (finishing [ washing in the order of Matsunami glass company make however disposer liquid, a mixed acid, and Millipore water ])

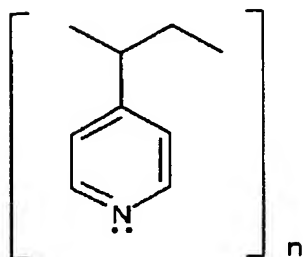
recording layer ingredient: — porphyrin derivative: — a tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex (Zn [TPTBT]; molecular weight 877)

Giant molecule: Polly 4-vinylpyridine (the product made from P-4-Vipy;POLYSCIENCES, vinylpyridine monomer molecular weight 105)

The structure of Polly 4-vinylpyridine is shown in \*\* 7.

[0048]

[Formula 7]



[0049] Reflecting-layer ingredient: Au [0050] First, it dissolved in chloroform by the weight ratio which shows a porphyrin derivative and a macromolecule in Table 1, and the coloring matter solution was prepared.

[0051] The spin coat of this coloring matter solution was carried out on the substrate by rotational frequency 1000rpm using the spinner (product made from MIKASA). And the solvent was completely removed by leaving the substrate with which this coloring matter solution was applied in the vacuum oven of 60 temperature one whole day and night, and the recording layer was formed.

[0052] And the reflecting layer was formed by vapor-depositing gold on this recording layer, and the optical recording medium (the sample disk 1 - sample disk 7) was produced.

[0053] Thus, the ultraviolet-visible absorption spectrum was observed about the produced sample disk 1 - the sample disk 7. And the half-value width in maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  and  $\lambda_{\text{damax}}$  was measured, and extent of a shift of maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  by the coordination of the distributed condition of a tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex and the side chain of a macromolecule was evaluated.

[0054] Maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  of each sample disk is combined with the presentation of a coloring matter solution, and it is shown in Table 1.

[0055]

[Table 1]

	Zn[TPTBP] (mg)	P-4-ViPy (mg)	最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
サンプルディスク1	10	0	472.8
サンプルディスク2	10	5	477.2
サンプルディスク3	10	10	476.6
サンプルディスク4	10	20	475.2
サンプルディスク5	10	40	475.2
サンプルディスク6	10	80	474.8
サンプルディスク7	10	160	474.0

[0056] Moreover, the relation of the half-value width in the mole ratio to the porphyrin derivative of the monomer which constitutes a macromolecule, the mole ratio to the porphyrin derivative of the monomer which constitutes a macromolecule for the relation of maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  in drawing 3, and  $\lambda_{\text{damax}}$  is shown in drawing 4. Furthermore, the ultraviolet-visible absorption spectrum of the sample disk 6 which made the porphyrin derivative contain in the giant molecule which has the molecule which has the ultraviolet-visible absorption spectrum of the sample disk which has the recording layer which distributed the porphyrin in the giant molecule which does not have the molecule which has coordination ability in a side chain for reference in drawing 5, and has coordination ability in a side chain is shown in drawing 6, respectively.

[0057] In addition, evaluation of a distributed condition can be evaluated based on the following phenomena depended on condensation of a molecule. That is, generally an ultraviolet-visible absorption spectrum becomes what is different by the case where it measures by the case where it measures by the molecule independent (dilute-solution middle class), and molecule flocs (solid-state film etc.). By the interaction of molecules, new vibrational level generates the spectrum in molecule floc, and it becomes broadcloth from a molecule independent spectrum. Furthermore, it is a usual state to shift the spectrum in molecule floc to a long wavelength side rather than a molecule independent spectrum.

[0058] Therefore, the distributed condition of a porphyrin derivative will be reflected in the half-value width of the above-mentioned maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  and  $\lambda_{\text{damax}}$ . That is, the improvement in the distributed condition of a porphyrin derivative shifts maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  to a short wavelength side, and narrows half-value width in  $\lambda_{\text{damax}}$ .

[0059] Then, first, if drawing 3 is seen, once shifting maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  to a long wavelength side in connection with the presentation ratio of a macromolecule becoming large, it will be shifted from the point of the long wavelength shift of the Soret band by the effect of the spectrum on such a distributed condition, and the coordination of a ligand to a short wavelength side in the range where the presentation ratio of a macromolecule is small. And it becomes stability in the place where the mole ratio to the porphyrin derivative of the



monomer which constitutes a macromolecule became 50 or more. The shift by the side of the long wavelength of maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  accompanying increase of a macromolecule presentation ratio is based on the coordination of the macromolecule to a porphyrin derivative, and it is because the dispersibility of the shift by the side of short wavelength of a porphyrin derivative improved.

[0060] On the other hand, if drawing 4 is seen, the half-value width in  $\lambda_{\text{damax}}$  will become so narrow that the presentation ratio of a macromolecule becomes large, and will become stability mostly in the place where the mole ratio to the porphyrin derivative of the monomer which constitutes a macromolecule became 50 or more. Narrow change of the half-value width accompanying increase of this macromolecule presentation ratio is because the dispersibility of a porphyrin derivative mainly improved.

[0061] When a porphyrin derivative and the macromolecule which has coordination ability constitute a recording layer from the above result, it turns out that the dispersibility of a porphyrin derivative improves and a recording layer without a stack is obtained. Moreover, it turns out that a macromolecule configures to a porphyrin derivative and an ultraviolet-visible absorption spectrum changes with these. And since it is saturated with the place where the mole ratio of the monomer from which change of the half-value width in maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{damax}}$  and  $\lambda_{\text{damax}}$  constitutes the macromolecule to a porphyrin derivative became 50, it turns out that what is necessary is just to set up the presentation ratio of a porphyrin derivative and a macromolecule so that the mole ratio of the monomer which constitutes the macromolecule to a porphyrin derivative may become 50 or more.

[0062] Next, change of the reflectance spectrum by writing was investigated about the sample disk 6 among the above-mentioned optical recording media.

[0063] In addition, as shown in drawing 7, the evaluation system which consists of the optical microscope 25, the microspectrophotometer 26, and the CCD monitor 27 which countered the Ar laser 21, a pulse generator 22, an acoustooptical cell (AOM) 23, and the sample section 24, and have been stationed performed for measurement of the reflectance spectrum of the recording layer by writing and the check of generation of a pit, and generation of a pit.

[0064] Here, the wavelength of Ar laser is 488nm and a laser output is 14mW. The reflectance spectrum before a laser beam exposure and the reflectance spectrum after a laser beam exposure are collectively shown in drawing 8.

[0065] It is checked that the recording layer which a reflectance spectrum is before and after a laser beam exposure, is changing from drawing 8, and consists of tetra-phenyl TETORABENZO porphin and Polly 4-vinylpyridine can be written in by the exposure of the laser beam of 488nm wavelength.

[0066] The sample disk which has the recording layer which distributed the porphyrin in the giant molecule which incidentally does not have the molecule which has coordination ability in a side chain hardly has absorption in 488nm, as shown in drawing 5. Therefore, in a laser beam with a wavelength of 488nm, writing is impossible.

[0067]

[Effect of the Invention] So that clearly also from the above explanation the optical recording medium of this invention By coming optically to form the recording layer in which informational record and playback are possible on a transparence substrate, since the above-mentioned recording layer consists of a macromolecule which has a porphyrin derivative and the molecular structure with coordination ability in a side chain In a blue glow field, the signal regeneration of a modulation factor having no destruction of a record pit and high can make [ high sensitivity optical recording ] it possible, moreover membrane formation of the recording layer by the spin coat method is possible, and the writing in wavelength with almost no absorption is [ a porphyrin derivative independent ] still more possible. Therefore, while reliable high density record is possible, it can contribute to improvement in the productivity of an optical recording medium greatly.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304256

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B41M 5/26		
G11B 7/24	516 7215-5D	
	9121-2H	B41M 5/26 Y

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平6-98499

(22) 出願日 平成6年(1994)5月12日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 松澤 洋子

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 市村 國宏

神奈川県横浜市緑区藤ヶ丘2丁目23番16号

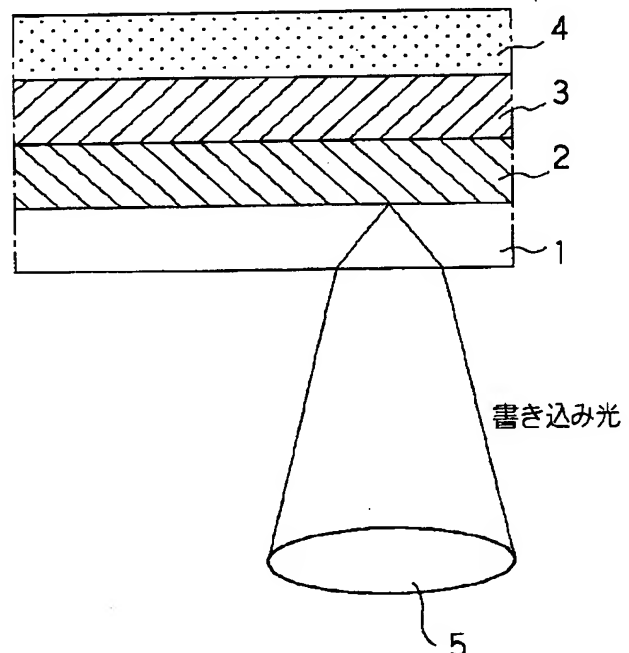
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及び光記録再生装置

(57) 【要約】

【構成】 透明基板1上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層2が形成されてなる光記録媒体において、記録層をポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子により構成する。

【効果】 上記光記録媒体は、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ピットの破壊なしで高い変調度の信号再生ができ、しかもスピンコート法による記録層の成膜が可能である。したがって、信頼性の高い高密度記録が可能であるとともに光記録媒体の生産性の向上の大きく貢献できる。

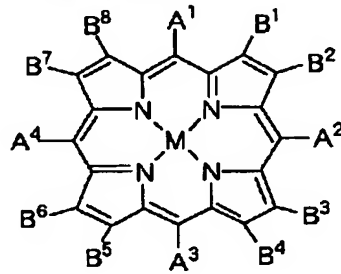


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、  
上記記録層は、化 1 で示されるポルフィリン誘導体と、

前記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなることを特徴とする光記録媒体。

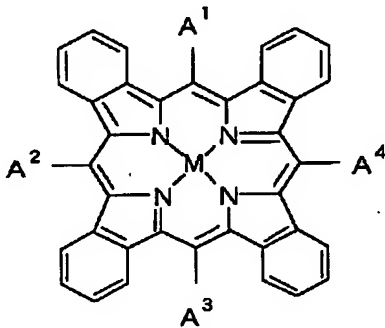
## 【化 1】



(ただし、式中  $A^1 \sim A^4$ 、 $B^1 \sim B^8$  は水素、フェニル基、アルキル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、 $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n:1,3,5,7$ ) が  $C_4H_4$  で環状に結合していてもよい。M は 2 個もしくは 4 個のプロトン、または 1 個の金属原子である。)

【請求項 2】 ポルフィリン化合物が化 2 で示されるテトラベンゾポルフィンであることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

## 【化 2】



(ただし、式中  $A^1 \sim A^4$  は水素、フェニル基を示す。  
M は 2 個もしくは 4 個のプロトン、または 1 個の金属原子を表す。)

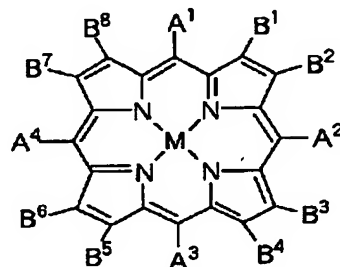
【請求項 3】 テトラベンゾポルフィンが亜鉛錯体であることを特徴とする請求項 2 記載の光記録媒体。

20 【請求項 4】 400～500 nm の記録波長で記録が行われることを特徴とする請求項 1～請求項 3 いずれか記載の光記録媒体。

【請求項 5】 レーザ光源、レンズ、光検出器よりなる光学ピックアップ装置と、該光学ピックアップ装置のレンズと対向して配置される光記録媒体より構成される光記録再生装置において、  
上記レーザ光源のレーザ波長が、400～500 nm であり、

上記光記録媒体が、透明基板上に、化 3 で示されるポルフィリン誘導体、前記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなる記録層が形成されてなるものであることを特徴とする光記録再生装置。

## 【化 3】



(ただし、式中  $A^1 \sim A^4$ 、 $B^1 \sim B^8$  は水素、フェニル基、アルキル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、 $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n:1,3,5,7$ ) が  $C_4H_4$  で環状に結合していてもよい。M は 2 個もしくは 4 個のプロトン、または 1 個の金属原子である。)

【産業上の利用分野】本発明は、光学的に情報の記録、再生が行われる光記録媒体及び光記録再生装置に関するものであり、特に有機色素を記録材料とする光記録媒体の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザー光の照射により情報の記録再生を行なう光記録媒体は、磁気記録媒体等と比較してトラック幅を狭くすることができ、高密度記録が可能であることから、大量情報保存用の記録媒体として注目され、記録情報量の向上を図るべく盛んに研究が行われている。

【0003】一般に、このような光記録媒体に対して記録、再生を行うレーザー光としては、赤～赤外領域のものが用いられ、これに対応した記録媒体が広く普及している。例えば、追記型の光記録媒体（いわゆるCDWO: CD write once）のようなユーザーによる書き込みが可能であるディスク状光記録媒体もその一例である。

【0004】このCDWOは、基板上に例えば有機色素等よりなる記録層が形成された構成とされ、通常、ヒートモードで信号記録が行われる。すなわち、記録層にレーザー光を照射すると、有機色素の光吸収によって光のエネルギーが熱に変換され、この発生した熱によってビットが形成される。そして、このビットは、レーザー光を照射したときの、当該ビットが形成された部分と形成されていない部分との反射率の差によって検出される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のCDWOでは記録用のレーザー光と再生用のレーザー光の波長は同一とされているが、この場合、長期に亘る再生を行うと、再生用レーザー光による記録ビットの破壊もしくは記録層材料の光劣化の虞れがある。

【0006】このような再生用レーザー光による記録ビットの破壊、記録層材料の光劣化を防止するために、例えば記録用レーザー光と再生用レーザー光の波長は異なる方が望ましい。

【0007】また、レーザー光において、レーザスポットの最小径はその波長に依存し、波長の短いレーザ光程レーザスポットを小さくできる。したがって、赤～赤外線領域の波長の長いレーザ光ではレーザスポットの小径化に制限があり、一定面積に記録される情報量を増加させるためには、いわゆる超解像の様な工夫が必要である。

【0008】このような工夫なしで記録情報量を増加させるには、レーザー光を例えば青色光領域（波長400～500nm）にまで短波長化する必要がある。

【0009】さらに、従来のCDWOは感度が低く、高速記録再生に対応するために高感度化が望まれている。

【0010】すなわち、CDWOでは、信頼性の向上及び高密度記録化に向けて記録用レーザー光と再生用レーザー光の波長を異ならしめること、レーザー光を例えば青色光領域にまで短波長化すること、そして記録層の感度を上げることが課題として挙げられる。

【0011】これら課題を解決し得る材料の1つとして、ポルフィリンがある。ポルフィリンは、中心金属に原子団が配位した構造の金属錯体であり、最低38個の $\pi$ 電子を含む（この $\pi$ 電子の数は置換基によって増加する）。

【0012】このポルフィリンでは、分子吸光スペクトルにおいて、その16員環（18個 $\pi$ 電子系）に由来した、ソーレー帯（soret帯）と称される吸収帯を短波長側に有している。このソーレー帯は、数十万ともいわれる非常に大きな分子吸光係数を有しており、この大きな吸収帯を利用することで青色光領域での高感度な光記録が可能である。

【0013】またこのポルフィリンを用いた記録層では、記録用レーザー光と再生用レーザー光の波長を異ならしめることで記録ビットの破壊なしで高い変調度をもって信号再生できることが確認されており、信頼性の高い高密度記録用の記録材料として期待される。

【0014】しかし、ポルフィリンは、その構造の対称性から結晶化し易く、溶剤に溶け難い。このため、溶液としてスピンコートするのが困難であることから、記録層として成膜するにあたっては、真空装置等の大掛かりな装置を必要とする真空蒸着法によらなければならない。このため、生産性の向上に不利であるといった問題がある。

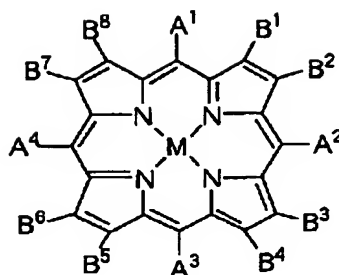
【0015】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ビットの破壊なしで高い変調度をもって信号再生することができ、しかもスピンコート法による記録層の成膜が可能な光記録媒体及びそれを適用する光記録再生装置を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の光記録媒体は透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、上記記録層は、化4で示されるポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなることを特徴とするものである。

【0017】

【化4】



(ただし、式中 $A^1 \sim A^4$ 、 $B^1 \sim B^8$ は水素、フェニル基、アルキル基、シクロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、 $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n:1,3,5,7$ ) が $C_4H_4$ で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

【0018】本発明が適用される光記録媒体は、例えば図1に示した様な構造を有するものである。すなわち、基板1上に記録層2及び反射層3を順次成膜し、さらにその上に保護層4を形成してなるものである。この光記録媒体では、記録層2にレーザ光5を照射したときに発生する熱によってピットを形成する、ヒートモード方式によって記録が行われる。

【0019】本発明では、このような光記録媒体の記録層を、ポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子によって構成する。

【0020】ポルフィリン誘導体は、上記化4の構造式で表されるものであり、波長400～500nmの青色光領域に、ソーレー帯と称される強く鋭い吸収帯を有している。

【0021】ポルフィリン誘導体を含有する光記録層では、この大きな吸収帯を利用することで青色光領域での高感度な光記録が可能である。また、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめることで記録ピットの破壊なしで高い変調度をもって信号再生することができる。したがって、信頼性の高い高密度記録がなし得る。

【0022】本発明では、光記録層を、このようなポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子によって構成することとする。これはスピンコート法による記録層の形成を可能ならしめるためである。

【0023】すなわち、ポルフィリン誘導体は、その構造の対称性から結晶化しやすくそれだけでは溶剤に溶け

【0024】このポルフィリン誘導体を、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子とともに溶剤（沸点のある程度低い有機溶媒）に溶解させると、ポルフィリン誘導体が結晶化することなく良好な溶解性で溶解する。そ

して、このように調製された色素溶液を基板にスピンコートすると、ポルフィリン同士のスタックのない分散性に優れた記録層が形成される。

【0025】また、さらに上記記録層では、ポルフィリン誘導体の中心金属に各々の高分子の側鎖が配位しており、これによってソーレー帯の吸収波長が長波長側にシフトする。したがって、ポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可能になる。

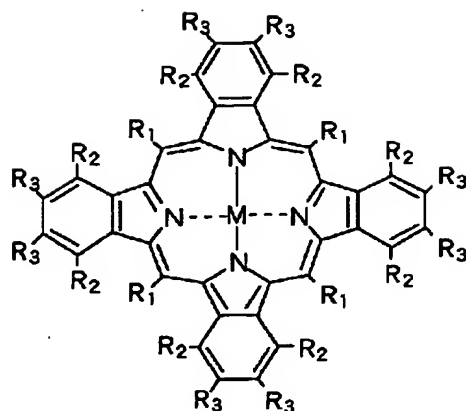
【0026】すなわち、ポルフィリン誘導体の中心金属に配位子が配位すると、紫外-可視吸収スペクトルに変化が現れることは良く知られたことである。その変化は、特に上述のソーレー帯に顕著に現れ、ソーレー帯が若干長波長側にシフトし、ソーレー帯の分子吸光係数が増加する。

【0027】したがって、ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子からなる記録層では、このようなポルフィリン金属錯体の配位子が配位することによるソーレー帯の長波長シフトと分子吸光係数の増大を利用することによって、ポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可能であり、レーザ光波長の選択の自由度が広がるといった副次的効果が得られる。

【0028】なお、ポルフィリン誘導体としては、ポルフィリン骨格を有するものなら何れでも良い。例えば、化4の $B^n \sim B^{n+1}$  ( $n:1,3,5,7$ ) が $C_6H_4$ で環状に結合した、化5で示されるポルフィリン誘導体、特に化6で示されるテトラベンゾポルフィンが好ましい。中でもテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体が好適である。

【0029】

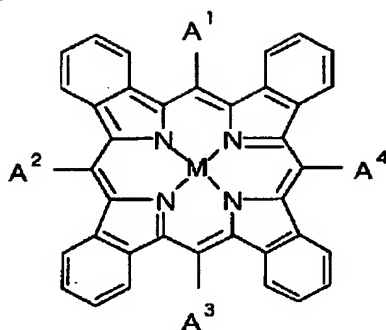
【化5】



(但し、 $R_1$ はH、 $CH_3$ 、アリル基、アリール基等を示し、 $R_2$ はH、 $CH_3$ またはメチルフェニル、トリル、フェニル等の置換アリール基、アリル基、 $NO_2$ 、 $NH_2$ 、 $CN$ 等を示し、 $R_3$ はH、 $CH_3$ 、ハロゲン、置換アリール基、アリル基、 $NO_2$ 、 $NH_2$ 、 $CN$ 等を示す。 $M$ はMn、Co、Fe、Ni、Cu、Zn等の2価の酸化状態を持つ遷移金属である。)

【0030】

【化6】



(ただし、式中 $A^1 \sim A^4$ は水素、フェニル基を示す。 $M$ は2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子を表す。)

【0031】また、高分子としては、ポルフィリン誘導体の中心金属に配位できる側鎖を有するもの、たとえばイミダゾール誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、フェノール誘導体を側鎖に有する高分子のうち、ポ

ルフィリン誘導体との相溶性を考慮して選択することが望ましい。  
【0032】上記ポルフィリン誘導体と高分子の組成比は、高分子を構成するモノマーが、ポルフィリン誘導体に対して50倍以上のモル比で存在するように設定することが好ましい。この組成比で、ポルフィリン誘導体と高分子を混合することにより、ポルフィリンをスタックさせることなく記録層中に良好に分散できる。なお、さらに最適な組成比は、用いる高分子とポルフィリン誘導体の種類によって多少値が異なる。高分子としてポリビ

20 ニルピリジンを用いる場合には、ビニルピリジンモノマーがポルフィリン誘導体に対して67倍以上のモル比で存在するように組成比を設定することが好ましい。

【0033】また、上記配位能を持つモノマーの高分子全体に対する比率は、モル比で50%以上であることが望ましい。配位能を持つモノマーをこの範囲で含有する高分子は、配位子としてポルフィリンと良好に相互作用し、ソーレー帯を長波長シフトさせ分子吸光係数を増大させる。

【0034】なお、このような記録層には、ポルフィリン誘導体、高分子の他に、耐光性向上の目的でヒンダードアミン類、ニッケル錯体等を30重量部以内の量、好ましくは0.1~10重量部添加しても良い。

【0035】以上のような記録層が形成される透明基板は、通常の光記録媒体に用いられているものが使用可能であり、例えば、ガラス、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等が挙げられる。

【0036】反射層も、通常の光記録媒体において用いられているものが使用可能であり、例えば、アルミニウムの蒸着膜、金の蒸着膜などが挙げられる。

【0037】また、本発明の光記録媒体には、走行特性、耐光性、耐薬品性、耐摩耗性の向上のために、潤滑層および保護層を設けても構わない。例えば、保護層としては、紫外線硬化樹脂(例えば、商品名SD17、大日本インキ化学社製)をスピンコートし、紫外線照射によって硬化することで得られる紫外線硬化膜が適当である。

【0038】このような光記録媒体への記録再生は、図2に示すような光学ピックアップ装置によって行われる。

【0039】すなわち、この光学ピックアップ装置は、レーザ光源11、コリメータレンズ12、整形プリズム13、対物レンズ14、1/4波長板15、偏光ビームスプリッター16、光検出器17よりなり、記録再生が行われる光ディスク18は上記対物レンズ14と対向して配置される。

【0040】この光学ピックアップ装置での記録は、レーザ光源11から発散されたレーザ光Lを、コリメータレンズ12、整形プリズム13、対物レンズ14を通過させることで円形に集光し、対物レンズ13と対向して配置された光ディスク18に照射することで行う。円形に集光されたレーザ光が照射された光ディスク18は、記録層に含有される色素の光吸収によって光のエネルギーが熱に変換され、この発生した熱によってビットが形成される。

【0041】また、再生は、同様にして円形に集光したレーザ光を光ディスク18に照射し、この光ディスク18から反射した反射光を1/4波長板15、偏光ビームスプリッター16によって光検出器17に導き、この光検出器17でその光量変化を検出することで行う。光ディスク18の反射率は、ビットが形成された部分と形成されていない部分とで異なるので、反射光量の変化によってビットの有無が検出できることになる。

#### 【0042】

【作用】ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなる記録層は、ポルフィリン誘導体が400~500nmの青色光領域に強く鋭い吸収帯を有していることから、この青色光領域で高感度な光記録がなされる。また、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめることで記録ビットの破壊なしで高い変調度の信号再生がなされる。

【0043】また、ポルフィリン誘導体は、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子とともに溶剤に溶解させると、結晶化することなく良好な溶解性で溶解する。したがって、上記記録層は、大掛かりな装置が必要な真空蒸着法によらずともスピンコート法によって形成し得る。

【0044】さらに上記記録層では、ポルフィリン誘導体の中心金属に各々の高分子の側鎖が配位しており、これによってソーレー帯の吸収波長が長波長側にシフトする。したがって、ポルフィリン単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可能である。

#### 【0045】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0046】本実施例で用いた透明基板及び記録層材料、反射層材料を以下に示す。これら材料を用いて光記録媒体を作製した。

【0047】基板：スライド硝子（松浪硝子社製、但し、ディスポーザ液、混酸、ミリボア水の順で洗浄済み）

記録層材料：

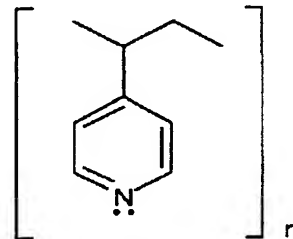
ポルフィリン誘導体：テトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体（Zn〔TPBT〕；分子量877）

高分子：ポリ-4-ビニルピリジン（P-4-Vip；POLYSCIENCES社製、ビニルピリジンモノマー分子量105）

ポリ-4-ビニルピリジンの構造を化7に示す。

#### 【0048】

【化7】



【0049】反射層材料：Au

【0050】まず、ポルフィリン誘導体と高分子を、表1に示す重量比でクロロホルムに溶解して色素溶液を調製した。

【0051】この色素溶液を、スピナー（MIKASA社製）を用いて回転数1000rpmで基板上にスピンコートした。そして、この色素溶液が塗布された基板を、温度60度の真空オーブン中に一昼夜放置することで溶媒を完全に除去し、記録層を形成した。

【0052】そして、この記録層上に金を蒸着することで反射層を形成し、光記録媒体（サンプルディスク1~サンプルディスク7）を作製した。

【0053】このようにして作製されたサンプルディスク1~サンプルディスク7について、紫外-可視吸収スペクトルを観測した。そして、最大吸収波長λmax及びλmaxでの半値幅を測定し、テトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体の分散状態及び高分子の側鎖の配位による最大吸収波長λmaxのシフトの程度を評価した。

【0054】各サンプルディスクの最大吸収波長λmaxを色素溶液の組成と併せて表1に示す。

#### 【0055】

【表1】

	Zn[TPTBP] (mg)	P-4-ViPy (mg)	最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ (nm)
サンプルディスク1	10	0	472.8
サンプルディスク2	10	5	477.2
サンプルディスク3	10	10	476.6
サンプルディスク4	10	20	475.2
サンプルディスク5	10	40	475.2
サンプルディスク6	10	80	474.8
サンプルディスク7	10	160	474.0

【0056】また、高分子を構成するモノマーのポルフィリン誘導体に対するモル比と最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  の関係を図3に、高分子を構成するモノマーのポルフィリン誘導体に対するモル比と  $\lambda_{\max}$  における半値幅の関係を図4に示す。さらに、参考のため、側鎖に配位能を持つ分子を有しない高分子中にポルフィリンを分散した記録層を有するサンプルディスクの紫外-可視吸収スペクトルを図5に、側鎖に配位能を持つ分子を有する高分子中にポルフィリン誘導体を含有させたサンプルディスク6の紫外-可視吸収スペクトルを図6にそれぞれ示す。

【0057】なお、分散状態の評価は、分子の凝集による以下の現象を基にして評価できる。すなわち、一般に紫外-可視吸収スペクトルは分子単独（希薄溶液中等）で測定した場合と分子凝集体（固体膜等）で測定した場合とで異なったものとなる。分子凝集体でのスペクトルは、分子同士の相互作用によって新たな振動準位が生成し、分子単独でのスペクトルよりもブロードになる。さらに、分子凝集体でのスペクトルは分子単独でのスペクトルよりも長波長側にシフトするのが常である。

【0058】したがって、上記最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  と  $\lambda_{\max}$  の半値幅には、ポルフィリン誘導体の分散状態が反映されることになる。すなわち、ポルフィリン誘導体の分散状態の向上は、最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  を短波長側にシフトさせ、 $\lambda_{\max}$  での半値幅を狭くする。

【0059】そこで、このような分散状態のスペクトルへの影響と配位子の配位によるソーレー帯の長波長シフトの点から、まず、図3を見ると、最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  は、高分子の組成比が小さい範囲では、高分子の組成比が大きくなるのに伴って一旦長波長側にシフトした後、短波長側にシフトする。そして、高分子を構成するモノマーのポルフィリン誘導体に対するモル比が50以上になったところで安定になる。高分子組成比の増大に伴った最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  の長波長側へのシフトはポルフィリン誘導体への高分子の配位によるものであり、短波長側へのシフトはポルフィリン誘導体の分散性が向上したことによるものである。

【0060】一方、図4を見ると、 $\lambda_{\max}$  での半値幅は、高分子の組成比が大きくなる程狭くなり、高分子を

構成するモノマーのポルフィリン誘導体に対するモル比が50以上になったところではほぼ安定になる。この高分子組成比の増大に伴った半値幅の狭小変化は、主にポルフィリン誘導体の分散性が向上したことによるものである。

【0061】以上の結果から、記録層を、ポルフィリン誘導体と配位能を有する高分子によって構成すると、ポルフィリン誘導体の分散性が向上し、スタックのない記録層が得られることがわかる。また、ポルフィリン誘導体へ高分子が配位し、これによって紫外-可視吸収スペクトルが変化することがわかる。そして、最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  及び  $\lambda_{\max}$  での半値幅の変化が、ポルフィリン誘導体に対する高分子を構成するモノマーのモル比が50になったところで飽和していることから、ポルフィリン誘導体と高分子の組成比は、ポルフィリン誘導体に対する高分子を構成するモノマーのモル比が50以上となるように設定すれば良いことがわかる。

【0062】次に、上記記録媒体のうちサンプルディスク6について、書き込みによる反射スペクトルの変化を調べた。

【0063】なお、書き込み及びビットの生成の確認、ビットの生成による記録層の反射スペクトルの測定には図7に示すように、Arレーザ21、パルスジェネレータ22、音響光学変換器(AOM)23、試料部24に対向して配置された光学顕微鏡25、顕微分光光度計26及びCCDモニター27よりなる評価システムによって行った。

【0064】ここで、Arレーザの波長は488nmであり、レーザ出力は14mWである。レーザ光照射前の反射スペクトル、レーザ光照射後の反射スペクトルを併せて図8に示す。

【0065】図8から、反射スペクトルがレーザ光照射前後で変化しており、テトラフェニルテトラベンゾポルフィンとポリ-4-ビニルピリジンよりなる記録層は、488nm波長のレーザ光の照射によって書き込み可能であることが確認される。

【0066】因みに、側鎖に配位能を持つ分子を有しない高分子中にポルフィリンを分散した記録層を有するサンプルディスクは、図5に示すように488nmにほと



んど吸収を有していない。したがって、波長 488 nm のレーザ光では書き込みは不可能である。

【0067】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように本発明の光記録媒体は、透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、上記記録層がポルフィリン誘導体と、配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなるので、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ピットの破壊なしで高い変調度の信号再生ができ、しかもスピコート法による記録層の成膜が可能で、さらにポルフィリン誘導体単独ではほとんど吸収を持たない波長においての書き込みが可能である。したがって、信頼性の高い高密度記録が可能であるとともに光記録媒体の生産性の向上に大きく貢献できる。

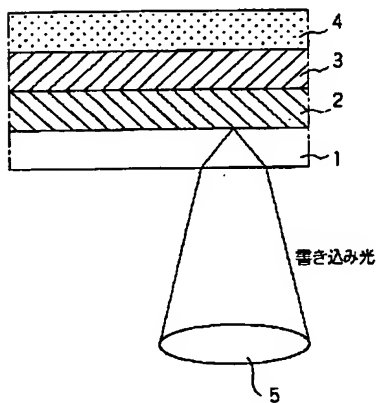
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を適用した光記録媒体の一構成例を示す模式図である。

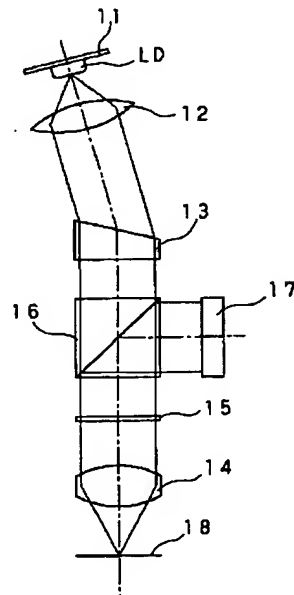
【図 2】光記録媒体に対して記録再生を行うために記録再生装置の一構成例を示す模式図である。

【図 3】記録層の高分子組成比と紫外-可視吸収スペク

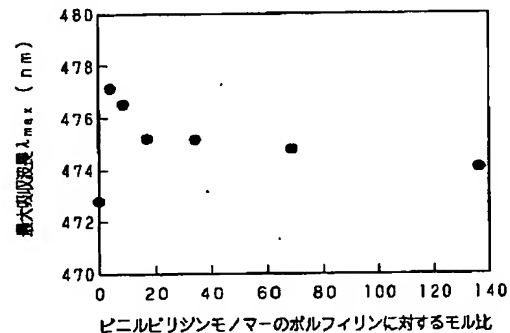
【図 1】



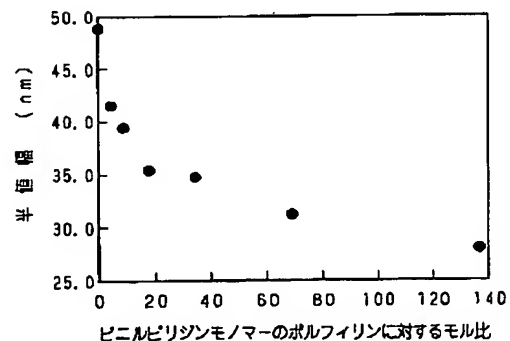
【図 2】



【図 3】



【図 4】



トルの最大吸収波長  $\lambda_{max}$  の関係を示す特性図である。

【図 4】記録層の高分子組成比と紫外-可視吸収スペクトルの最大吸収波長  $\lambda_{max}$  での半値幅の関係を示す特性図である。

【図 5】側鎖に配位能を持つ分子を有しない高分子中にポルフィリンを分散した記録層を有する光記録媒体の紫外-可視吸収スペクトルを示す特性図である。

【図 6】側鎖に配位能を持つ分子を有する高分子中にポルフィリンを分散した記録層を有する光記録媒体の紫外-可視吸収スペクトルを示す特性図である。

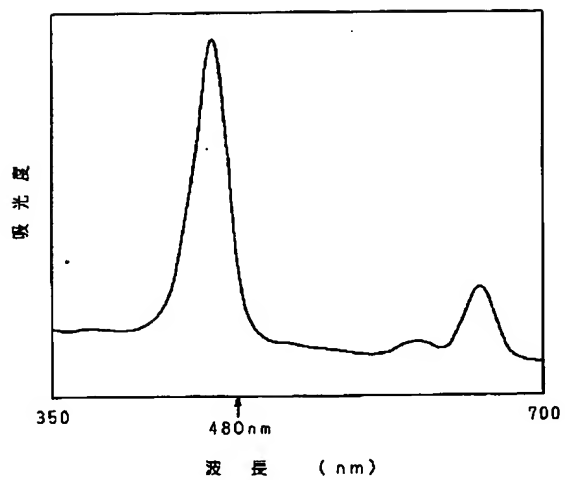
【図 7】光記録媒体へのピットの書き込み状況进行评估するのに用いた評価システムの構成を示す模式図である。

【図 8】記録層に高分子が含有された光記録媒体の書き込み前後の反射スペクトルを併せて示す特性図である。

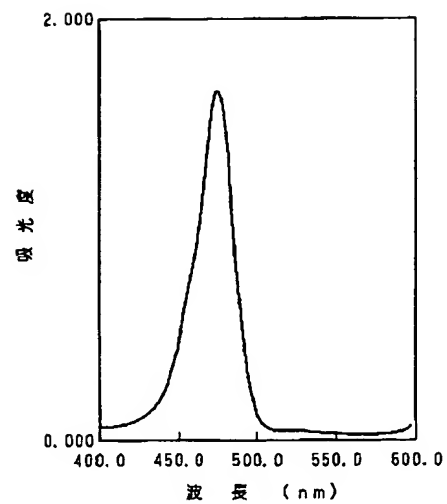
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 20 4 保護層

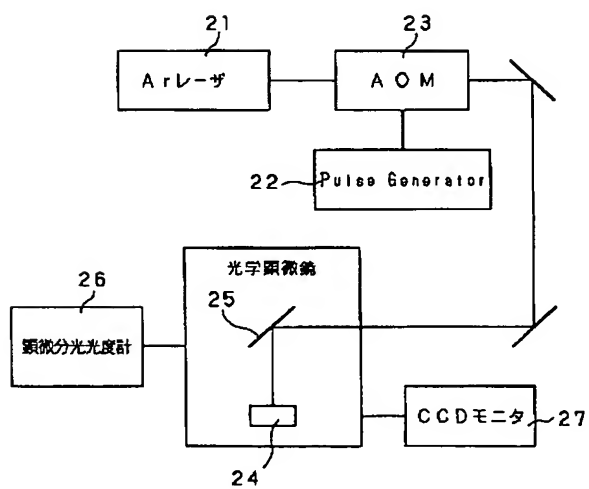
【図 5】



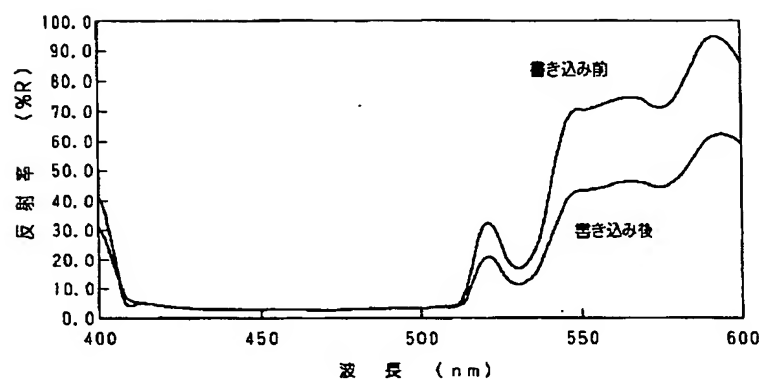
【図 6】



【図 7】



【図 8】



露き込みによる反射スペクトルの変化